

Bibliographic Information

Preparation of oxadiazolyl and thiadiazolyl benzoyl ureas as pesticides. Maurer, Fritz; Erdelen, Christoph; Reckmann, Udo. (Bayer CropScience AG, Germany). Ger. Offen. (2003), 20 pp. CODEN: GWXXBX DE 10139721 A1 20030227 Patent written in German. Application: DE 2001-10139721 20010813. CAN 138:187776 AN 2003:153400 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 10139721	A1	20030227	DE 2001-10139721	20010813
WO 2003016293	A1	20030227	WO 2002-EP8572	20020801
W: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
RW: GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG				

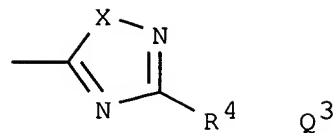
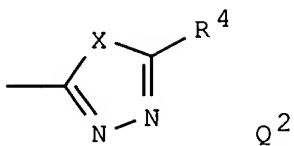
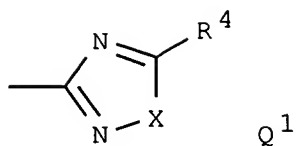
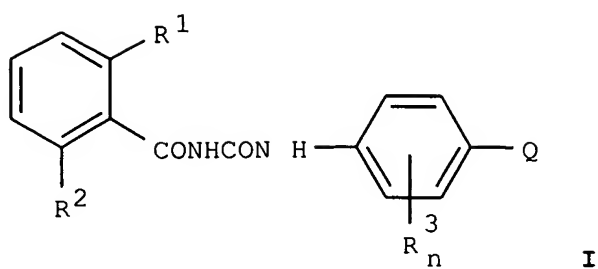
Priority Application

DE 2001-10139721	A	20010813
------------------	---	----------

Abstract

Title compds. [I; R1 = H, halo; R2 = halo; R3 = halo, (halo)alkyl; n = 0-2; Q = Q1, Q2, Q3; R4 = H, alkyl, alkoxyalkyl, alkoxycarbonylalkyl, alkylcarbonyloxyalkyl, (substituted) aryl, arylalkyl; X = O, S], were prepd. Thus, 4-(5-ethyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)aniline (prepn. given) was dropwise treated with 2,6-difluorobenzoyl isocyanate in MeCN at room temp. followed by stirring for 18 h at room temp. to give 86% N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-[4-(5-ethyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl]urea. Several I at 0.05% gave 100% kill of *Heliothis virescens* caterpillars on *Glycine max* after 7 days.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 39 721 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 07 D 271/06
C 07 D 271/10
A 61 K 31/4245
A 61 K 31/433

②1 Aktenzeichen: 101 39 721.6
②2 Anmeldetag: 13. 8. 2001
④3 Offenlegungstag: 27. 2. 2003

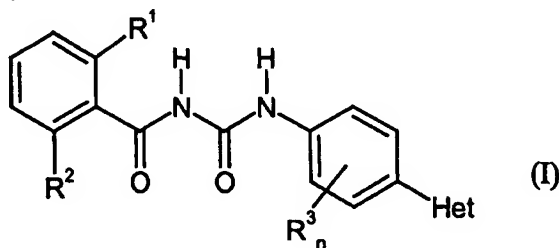
DE 101 39 721 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

⑦2 Erfinder:
Maurer, Fritz, Dr., 40789 Monheim, DE; Erdelen,
Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Reckmann,
Udo, Dr., 50823 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Oxadiazolyl- u. Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe
⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oxadiazolyl-
und Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe der Formel (I)



in welcher
R¹, R², R³, n und Het die oben angegebene Bedeutung ha-
ben,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als
Schädlingsbekämpfungsmittel.

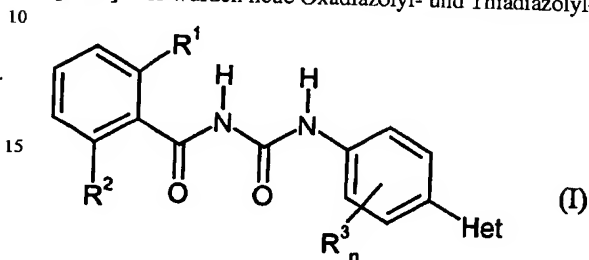
DE 101 39 721 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oxadiazolyl- und Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

5 [0002] Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte Oxadiazolyl- u. Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe insektizide und akarizide Eigenschaften aufweisen (vgl. z. B. DE-A 37 32 541, EP-A 0 242 322, US 4,950,678 oder WO 86/03941). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen nicht immer ganz zufriedenstellend.

[0003] Es wurden neue Oxadiazolyl- und Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe der Formel (I) gefunden,



20 in welcher

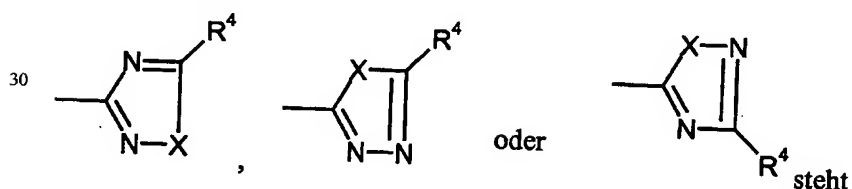
R^1 für Wasserstoff oder Halogen steht,

R^2 für Halogen steht,

R^3 für Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

25 n für 0, 1 oder 2 steht und

Het für die Gruppierungen

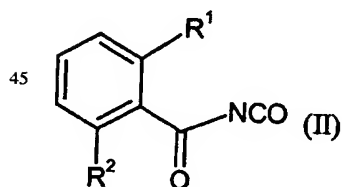


35 wobei

R^4 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Alkylcarbonyloxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl steht und

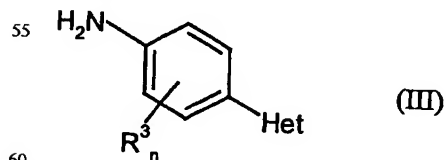
X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

40 [0004] Weiterhin wurde gefunden, dass man die Oxadiazolyl- und Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe der Formel (I) erhält, wenn man Benzoylisocyanate der Formel (II)



50 in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, mit substituierten Anilinen der Formel (III)



60 in welcher

R^3 , n und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

65 [0005] Schließlich wurde gefunden, dass die neuen substituierten Oxadiazolyl- und Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

[0006] Die erfindungsgemäßen Oxadiazolyl- und Thiadiazolyl-benzoylharnstoffe sind durch die Formel (I) allgemein

definiert.

[0007] Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

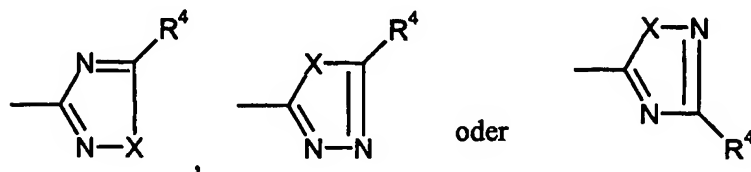
R^1 steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor oder Chlor.

R^2 steht bevorzugt für Fluor oder Chlor.

R^3 steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl.

n steht bevorzugt für 0, 1 oder 2.

Het steht bevorzugt für die Gruppierungen



wobei

R^4 bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyloxy- C_1 - C_4 -alkyl sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

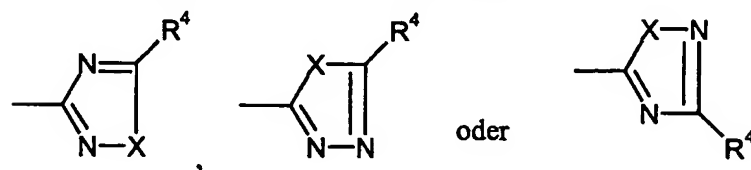
R^1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor oder Chlor.

R^2 steht besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

R^3 steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl.

n steht besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

Het steht besonders bevorzugt für die Gruppierungen



wobei

R^4 besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyloxy- C_1 - C_2 -alkyl sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder Benzyl und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

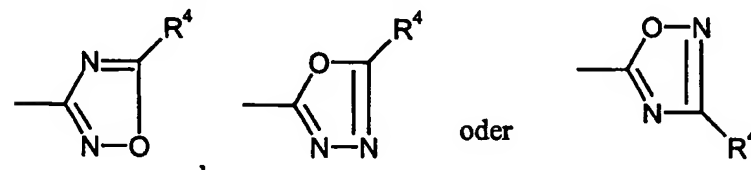
R^1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor oder Chlor.

R^2 steht ganz besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

R^3 steht ganz besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

n steht ganz besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

Het steht ganz besonders bevorzugt für die Gruppierungen



wobei

R^4 ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff; Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

[0008] Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

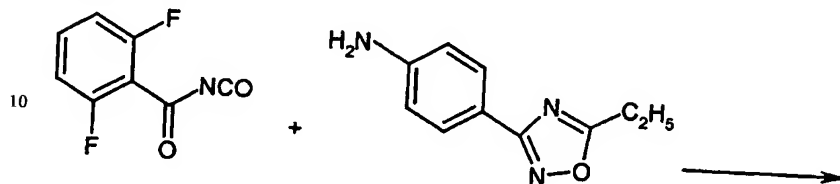
[0009] Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0010] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

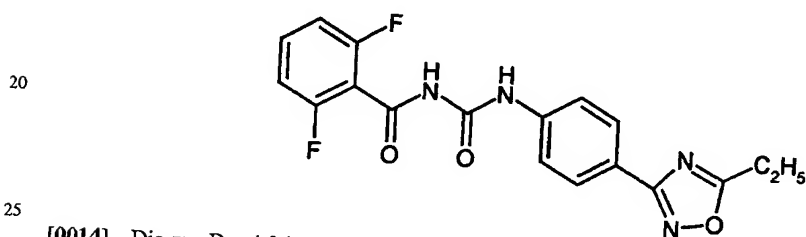
[0011] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0012] In den oben und nachstehend aufgeführten Restdefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl – auch in Verbindungen mit Heteroatomen wie Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

[0013] Verwendet man beispielsweise 2,6-Difluorbenzoylisocyanat und 4-(5-Ethyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-anilin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema wie-



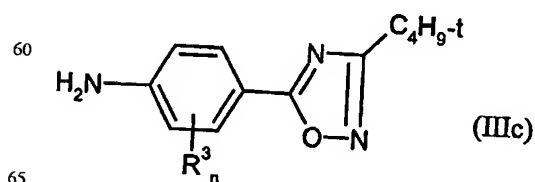
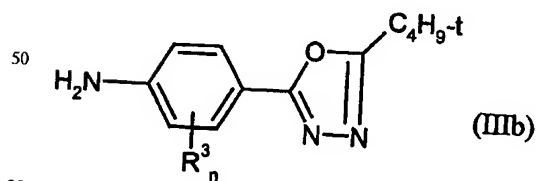
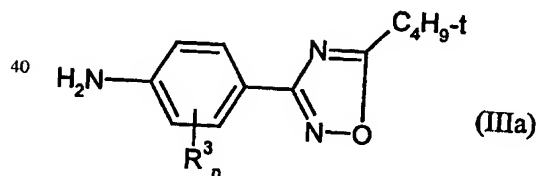
15



[0014] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe zu verwendenden Benzoylisocyanate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. Die Benzoylisocyanate der Formel (II) sind bekannt und können nach allgemein bekannten Methoden erhalten werden.

[0015] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Aniline sind durch die Formel (III) allgemein definiert. Die substituierten Aniline der Formel (III) sind weitgehend bekannt (vgl. z. B. DE-A-20 46 928, EP-A-111 236, EP-A-155 507, EP-A-587 180, US 3,270,029, US 3,793,340, US 4,632,983, US 4,667,020, US 5,374,643; J. Med. Chem. (1985), 28(9), 1234-41; J. Heterocycl. Chem. (1980), 17(6), 1273-75; Ann. Chim. (Rome) (1977), 67 (5-6), 371-76 bzw. (1974), 64 (3-4), 229-38) bzw. in allgemein bekannter und üblicher Art und Weise erhältlich (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

[0016] Noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind die Anilin-Derivate der Formeln (IIIa-c)

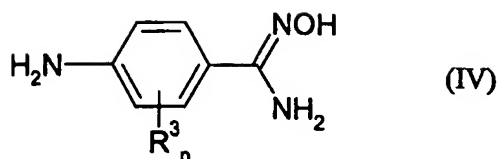


in welcher

R^3 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

[0017] Die Anilin-Derivate der Formel (IIIa) können erhalten werden, indem man 4-Aminobenzamidoxime der For-

mel (IV)



5

in welcher

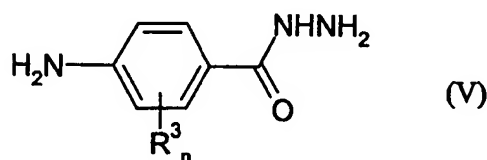
R³ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

in üblicher Art und Weise mit Trimethylessigsäure-Derivaten, wie vorzugsweise Alkylester oder Anhydrid unter Rückfluss erhitzt.

[0018] Die 4-Aminobenzamidoxime der Formel (IV) können in allgemeiner Art und Weise erhalten werden, indem man 4-Amino-benzonitrile mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Gegenwart einer Base, wie Kaliumcarbonat umsetzt.

[0019] Die Anilin-Derivate der Formel (IIIb) können erhalten werden, indem man 4-Aminobenzoesäurehydrazide der Formel (V)



20

in welcher

R³ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

in üblicher Art und Weise mit Trimethylessigsäure-Derivaten, wie vorzugsweise Alkylester, auch in Form der entsprechenden Orthoester unter Rückfluss erhitzt.

[0020] Die 4-Aminobenzoesäurehydrazide der Formel (V) können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man entsprechende 4-Amino-benzoesäureester mit Hydrazin umsetzt.

[0021] Die Anilin-Derivate der Formel (IIIc) können erhalten werden, indem man entsprechende 4-Amino-benzoesäureester mit Pivalamidoxim in allgemein bekannter Art und Weise umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

[0022] Die Anilin-Derivate der Formeln (IIIa-c) können auch in üblicher Art und Weise aus den entsprechenden 4-Nitro-Derivaten erhalten werden (vgl. z. B. US 3,270,029).

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutylketon, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

[0024] Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

[0026] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in annähernd äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

[0027] Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

[0028] Aus der Ordnung der Isopoda z. B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

[0029] Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. Blaniulus guttulatus.

[0030] Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

[0031] Aus der Ordnung der Symphyla z. B. Scutigera immaculata.

[0032] Aus der Ordnung der Thysanura z. B. Lepisma saccharina.

[0033] Aus der Ordnung der Collembola z. B. Onychiurus armatus.

[0034] Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

[0035] Aus der Ordnung der Blattaria z. B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

[0036] Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. Forficula auricularia.

[0037] Aus der Ordnung der Isoptera z. B. Reticulitermes spp.

[0038] Aus der Ordnung der Phthiraptera z. B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Tri-

- chodectes spp., Damalinia spp..
- [0039] Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.
- [0040] Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- [0041] Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.
- [0042] Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.
- [0043] Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.
- [0044] Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- [0045] Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyposiphys* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella fit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.
- [0046] Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.
- [0047] Aus der Klasse der Arachnida z. B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.
- [0048] Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z. B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.
- [0049] Die erfindungsgemäßen Stoffe lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z. B. gegen Raupen des Baumwollkapselwurms (*Heliothis virescens*), die Larven des Meerrettichkäfers (*Phaedon cochleariae*), die Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) sowie Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua* und *Spodoptera frugiperda*) einsetzen.
- [0050] Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine besonders gute Wirkungsdauer.
- [0051] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandsmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.
- [0052] Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbarer oder nicht schützbarer Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielsweise Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
- [0053] Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z. B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.
- [0054] Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
- [0055] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.
- [0056] Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfsstoffe

sungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

[0057] Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische 2 Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage:

z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

[0058] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

[0059] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0060] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

[0061] Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a.

[0062] Besonders günstige Mischpartner sind z. B. die folgenden:

Fungizide

[0063] Aldimorph, Ampmorylfos, Amppropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azoxonazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calcimpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dode-morph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Fura-laxyl, Furametypr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecycloz, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrin, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Metri-furoxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomyacin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorin, Proben-a-zol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Py-rimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Ibiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triform, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

- 5 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
- 10 (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
- 15 1-[(Diodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
- 20 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropanecarboxamid,
 2,6-Dichlor-S-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
- 25 2-(2,3,3-Trüod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo(2,3-d)pyri-
 midin-5-carbonitril,
 2-Aminobutan,
- 30 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 2-Phenylphenol(OPP),
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 35 3,5-Dichlor-N-[cyan(1-methyl-2-propenyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
- 40 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
 8-Hydroxychinolinsulfat,
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
- 45 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 Methantetrathiol-Natriumsalz,
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
- 50 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
- 55 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl-cyclopropanecarboxamid,
- 60 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
- 65 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.

[0064] Bronopol, Dichlorophen, Nitrpyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

5

Insektizide/Akarizide/Nematizide

[0065] Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanome- 10
thrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cis- 15
permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprenc, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomophtora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos, 20
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucyclozuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb, Granuloseviren 25
Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kernpolyederviren Lambda-cyhalothrin, Lufenuron Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazon, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos, 30
Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, 35
Quinalphos, Ribavirin Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinhos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-cypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Ihiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, 40
Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocycythrins, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii YI 5302 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos 45
(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol 50
2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid 3-Methylphenyl-propylcarbamate 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol 55
4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-10d-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon Bacillus thuringiensis strain EG-2348 60
Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid] Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3 (4H)-carboxaldehyd Ethyl-2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin 65
N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

[0066] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

5 [0067] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

10 [0068] Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

[0069] Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

[0070] Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

15 [0071] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

[0072] Aus der Ordnung der Anoplurida z. B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp., *Solenopotes* spp.

20 [0073] Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z. B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

25 [0074] Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie Brachycera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

30 [0075] Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

[0076] Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

[0077] Aus der Ordnung der Blattaria z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

35 [0078] Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z. B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.

40 [0079] Aus der Ordnung der Actiniedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z. B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletiella* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notodres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp.

45 [0080] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z. B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z. B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z. B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

50 [0081] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u. a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Wärmens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

55 [0082] Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

60 [0083] Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

[0084] Beispielfhaft und vorzugsweise – ohne jedoch zu limitieren – seien die folgenden Insekten genannt:

65 [0085] Käfer wie *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinax*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogosyloides aequalis*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*, *Dinoderus minutus*.

[0086] Hautflügler wie

Sirex juvenis, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

- [0087] Termiten wie *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.
- [0088] Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.
- [0089] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel. 5
- [0090] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.
- [0091] Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: 10
Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.
- [0092] Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden. 15
- [0093] Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln. 20
- [0094] Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.
- [0095] Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen. 25
- [0096] Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel. 30
- [0097] Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder öartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und öartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet. 35
- [0098] Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.
- [0099] In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet. 40
- [0100] Die organischen schwerflüchtigen öligen oder öartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist. 45
- [0101] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung. 50
- [0102] Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z. B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet. 55
- [0103] Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden. 60
- [0104] Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet. 65
- [0105] Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw.

Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30% des Bindemittels (bezogen auf 100% des eingesetzten Bindemittels).

[0106] Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

[0107] Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z. B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

[0108] Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

[0109] Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z. B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

[0110] Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

[0111] Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0112] Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, M-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluonid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

[0113] Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

[0114] Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Lepadomorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

[0115] Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflussskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

[0116] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling(Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

[0117] Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z. B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinethiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfermaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

[0118] Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

[0119] Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

[0120] Algizide wie 2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn.

[0121] Fungizide wie Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluonid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluonid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole.

[0122] Molluskizide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb; oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinethiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutylidistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

[0123] Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

[0124] Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z. B. in Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

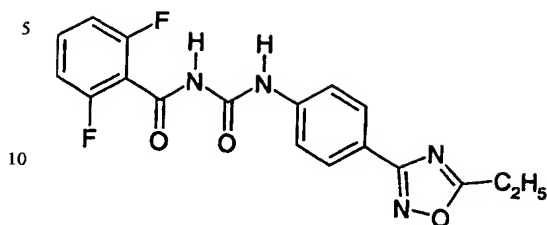
[0125] Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

- [0126] Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze. 5
- [0127] Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden. 10
- [0128] Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u. ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören: 15
- [0129] Aus der Ordnung der Scorpionidea z. B. *Buthus occitanus*.
- [0130] Aus der Ordnung der Acarina z. B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides farinae*. 20
- [0131] Aus der Ordnung der Araneae z. B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.
- [0132] Aus der Ordnung der Opiliones z. B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.
- [0133] Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*. 25
- [0134] Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.
- [0135] Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus* spp.
- [0136] Aus der Ordnung der Zygentoma z. B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.
- [0137] Aus der Ordnung der Blattaria z. B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*. 30
- [0138] Aus der Ordnung der Saltatoria z. B. *Acheta domesticus*.
- [0139] Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.
- [0140] Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Kaloterms* spp., *Reticulitermes* spp.
- [0141] Aus der Ordnung der Psocoptera z. B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp. 35
- [0142] Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.
- [0143] Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*. 40
- [0144] Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.
- [0145] Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*. 45
- [0146] Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.
- [0147] Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.
- [0148] Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*. 50
- [0149] Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.
- [0150] Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z. B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködem oder Köderstationen. 55

60

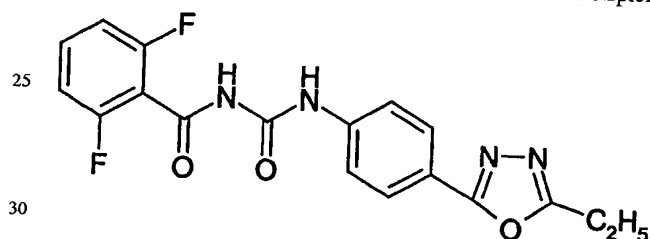
65

Beispiel 1



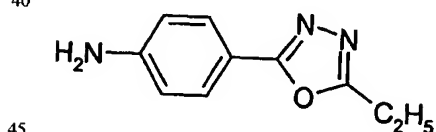
[0151] Zu einer Lösung von 0,5 g (2,65 mMol) 4-(5-Ethyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-anilin (Herstellung vgl. US 3 270 029) in 10 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,48 g (2,65 mMol) 2,6-Difluorbenzoylisocyanat in 10 ml Acetonitril und rührt die Mischung 6 Stunden bei Raumtemperatur nach. Dann wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Acetonitril nachgewaschen. Man erhält so 0,72 g (73% d. Th.) N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-[4-(5-ethyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-phenyl]-harnstoff in Form farbloser Kristalle mit dem Schmp. 231°C (logP = 3,01).

Beispiel 2



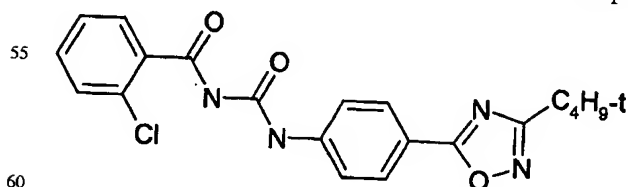
[0152] Zu einer Lösung von 1 g (5,3 mMol) 4-(5-Ethyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-anilin in 30 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,97 g (5,3 mMol) 2,6-Difluorbenzoylisocyanat in 20 ml Acetonitril und rührt die Mischung 18 Stunden bei Raumtemperatur nach. Dann wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Acetonitril nachgewaschen. Man erhält so 1,7 g (86% d. Th.) N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-[4-(5-ethyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenyl]-harnstoff in Form farbloser Kristalle mit dem Schmp. 243°C (logP = 2,34).

Herstellung des Ausgangsproduktes

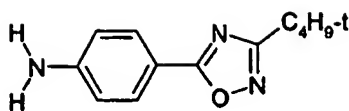


[0153] Eine Mischung aus 3 g (0,02 Mol) 4-Aminobenzoesäurehydrazid und 15 ml Orthopropionsäuretriethylester wird 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 20 ml 10-proz. Salzsäure gelöst. Durch Zugabe von verdünnter Natronlauge wird die Lösung auf ca. pH 9–10 eingestellt. Man saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht gut mit Wasser nach. Man erhält so 3 g (79% d. Th.) 4-(5-Ethyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-anilin mit dem logP (pH₂) von 1,04.

Beispiel 3



[0154] Zu einer Lösung von 1 g (4,6 mMol) 4-(3-tert.-Butyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-anilin in 30 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,83 g (4,6 mMol) 2-Chlorbenzoylisocyanat in 10 ml Acetonitril und rührt die Mischung 18 Stunden bei Raumtemperatur nach. Dann wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Acetonitril nachgewaschen. Man erhält so 1,0 g (56% d. Th.) N-(2-Chlorbenzoyl)-N'-[4-(3-tert.-Butyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-phenyl]-harnstoff in Form farbloser Kristalle mit dem Schmp. 206°C (logP = 4,14).



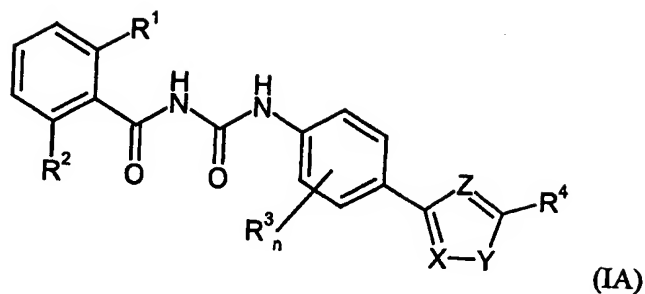
(III-1)

[0155] Eine Mischung aus 6 g (0,04 Mol) 4-Aminobenzoesäuremethylester, 5,8 g (0,05 Mol) Pivalamidoxim, 50 ml Ethanol, 1 ml 28 proz. Natriummethylat-Lösung in Methanol und 2 g Molekularsieb 3A wird 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels im Vakuum ab, kühlt den Rückstand im Eisbad, gibt etwas Wasser zu und saugt dann die ausgefallenen Kristalle ab. Man wäscht mit Wasser nach löst den Rückstand in einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxid in 50 ml Methanol. Man lässt die Lösung 3 Tage bei Raumtemperatur stehen und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den Rückstand verreibt man mit Wasser, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen.

Man erhält so 2,95 g (34% d. Th.) 4-(3-tert.-Butyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-anilin in Form farbloser Kristalle mit dem logP (pH₂) von 2,54.

[0156] Analog den Beispielen 1 bis 3 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen der Formel (IA) hergestellt erhalten:

Tabelle 1



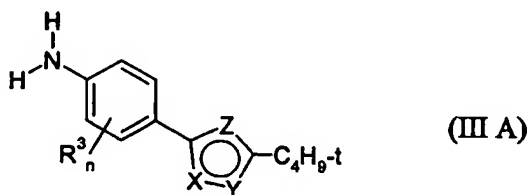
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ^{3_n}	R ⁴	X	Y	Z	logP (pH2)
4	F	F	H	Phenyl	N	O	N	4,04
5	F	F	H	t.-Bu	N	O	N	3,92
6	H	Cl	H	t.-Bu	N	O	N	4,10
7	F	F	2,5-F ₂	t.-Bu	N	O	N	4,33
8	H	Cl	2,5-F ₂	t.-Bu	N	O	N	4,52
9	H	Cl	H	C ₂ H ₅	N	N	O	2,48
10	F	F	H	4-Cl-Phenyl	N	N	O	3,70
11	H	Cl	H	4-Cl-Phenyl	N	N	O	3,87
12	F	F	H	Phenyl	N	N	O	3,17
13	H	Cl	H	Phenyl	N	N	O	3,30
14	F	F	H	4-Tolyl	N	N	O	3,52
15	F	F	H	t.-Bu	O	N	N	3,97
16	F	F	2,3-F ₂	t.-Bu	N	O	N	
17	H	Cl	2,3-F ₂	t.-Bu	N	O	N	
18	F	F	2,5-Cl ₂	t.-Bu	N	O	N	
19	H	Cl	2,5-Cl ₂	t.-Bu	N	O	N	
20	F	F	2,3-Cl ₂	t.-Bu	N	O	N	
21	H	Cl	2,3-Cl ₂	t.-Bu	N	O	N	
22	F	F	H	t.-Bu	N	N	O	
23	H	Cl	H	t.-Bu	N	N	O	
24	F	F	2,5-F ₂	t.-Bu	N	N	O	

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³ _n	R ⁴	X	Y	Z	logP (pH2)
25	H	Cl	2,5-F ₂	t.-Bu	N	N	O	
26	F	F	2,5-Cl ₂	t.-Bu	N	N	O	
27	H	Cl	2,5-Cl ₂	t.-Bu	N	N	O	
28	F	F	2,5-Cl ₂	t.-Bu	O	N	N	
29	H	Cl	2,5-Cl ₂	t.-Bu	O	N	N	
30	F	F	2,5-F ₂	t.-Bu	O	N	N	
31	H	Cl	2,5-F ₂	t.-Bu	O	N	N	

Weitere Ausgangsprodukte der Formeln (IIIa-c)

[0157] Gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der Tabelle 2 angegebenen Ausgangsprodukte der Formel (III A) erhalten:

Tabelle 2



Bsp. Nr.	R ³ _n	X	Y	Z	logP (pH2)
III-2	H	N	O	N	2,31
III-3	2,5-F ₂	N	O	N	2,98
III-4	2,5-Cl ₂	N	O	N	
III-5	H	N	N	O	
III-6	2,3-F ₂	N	N	O	
III-7	2,5-Cl ₂	N	N	O	
III-8	2,3-F ₂	O	N	N	
III-9	2,5-Cl ₂	O	N	N	

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Heliothis virescens-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

[0158] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0159] Sojabtriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis virescens*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0160] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

[0161] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,05% z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 3, 6 und 15 eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel B

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

[0162] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0163] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0164] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

[0165] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,05% z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 4, 6 und 7 eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel C

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

[0166] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0167] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0168] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

[0169] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,05% z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 3, 5, 6 und 15 eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel D

Spodoptera exigua-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

[0170] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0171] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0172] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

[0173] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,05% z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 3, 5, 6 und 15 eine Abtötung von 100% nach 6 Tagen.

Beispiel E

Spodoptera frugiperda-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

[0174] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

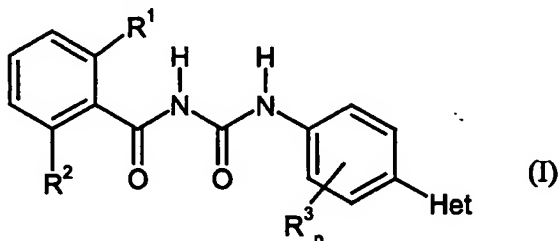
[0175] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0176] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

[0177] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,05% z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12 und 15 eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

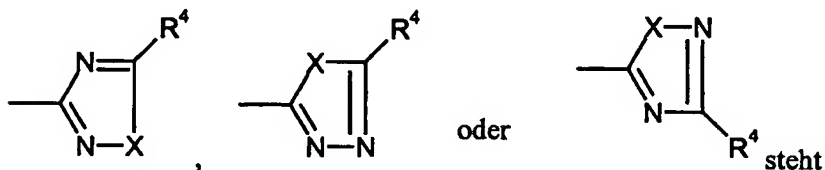
R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R² für Halogen steht,

R³ für Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

n für 0, 1 oder 2 steht und

Het für die Gruppierungen

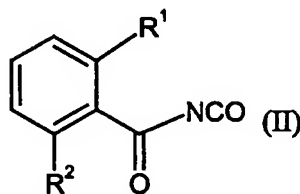


wobei

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Alkyl-carbonyloxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

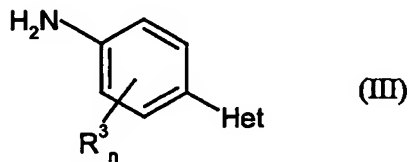
2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II)



in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

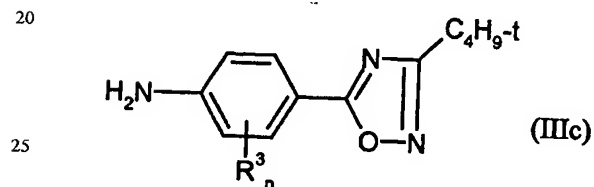
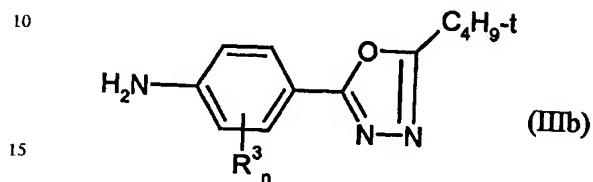
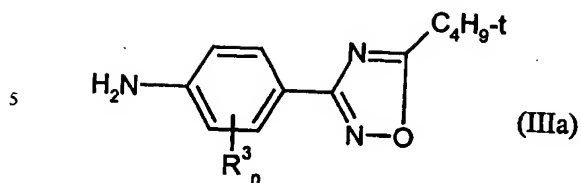
mit Verbindungen der Formel (III)



in welcher

R³, n und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

3. Verbindungen der Formeln (IIIa-c)



in welcher

R^3 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- 30 4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
5. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 35 6. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.